Reaktionen zwischen kristallinen Pulvern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Ernst Kordes
aus St. Petersburg.

Göttingen 1925.
Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner).

Referent: Geh. Reg.-Rat Professor Dr. G. Tammann.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Mai 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem lieben Vater in Dankbarkeit gewidmet.

I. Reaktionen zwischen Oxyden und Sulfiden.

In Fig. 1 sind die ersten und zweiten Erhitzungskurven der äquivalenten Pulvergemenge folgender Oxyde und Sulfide, bei deren Reaktion sich Wärme entwickelt, angegeben:

I. $ZnS + CdO \rightarrow ZnO + CdS + 13{,}6$ Kal.
II. $ZnS + PbO \rightarrow ZnO + PbS + 12{,}6$ „
III. $PbS + CdO \rightarrow PbO + CdS + 4{,}2$ „
IV. $ZnS + CuO \rightarrow ZnO + CuS + 14{,}7$ „

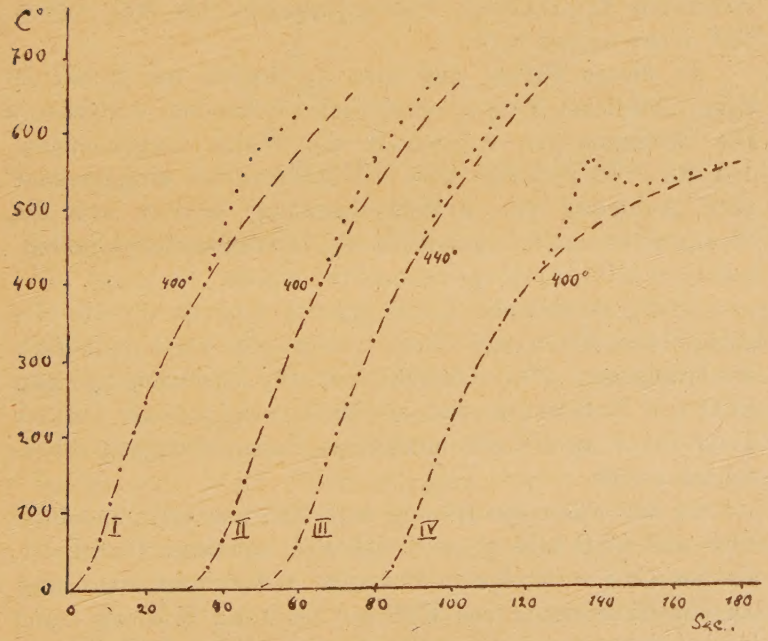

Fig. 1.

Die drei Reaktionen mit ZnS beginnen alle bei ungefähr 400°, die Umsetzung zwischen PbS und CdO bei etwa 440°.

Bei den Reaktionen I, II und III wurden auch die Ausbeuten bestimmt, und zwar in der Weise, daß man die Oxyde durch Erhitzen mit einem Gemisch von Alkohol und Eisessig als Acetate in Lösung brachte und aus dem Gewicht des nicht gelösten Rückstandes die Ausbeute berechnete. Abfiltriert wurde der ungelöst gebliebene Rückstand auf einem Membranfilter, wobei man die kalte Alkohol-Eisessig-Lösung zuvor mit Wasser verdünnen mußte, weil die Membranfilter sonst stark aufquollen und vollkommen undurchlässig wurden.

Wie schon erwähnt wurde, beginnen die genannten Reaktionen von PbO, CdO oder CuO mit ZnS alle bei 400°, während das Leitvermögen von Pillen aus den betreffenden äquivalenten Pulvergemengen bis 500° bezw. 550° nicht merklich ist.

In diesen Fällen sind also zu Beginn der Reaktion keine merklichen Mengen eutektischer Schmelzen vorhanden. Die Bestimmungen wurden in der Weise vorgenommen, daß die Pille zwischen zwei Silberelektroden eingeklemmt nach Anlegung von 2 Volt Spannung erhitzt und die Stromstärke an einem empfindlichen Galvanometer (1 Skalenteil $= 1 . 10^{-4}$ Ampère) beobachtet wurde.

In Fig. 2 sind die Leitfähigkeits-Kurven für die Gemenge von CdO und ZnS, sowie von CuO und ZnS wiedergegeben. Die Leitfähigkeit für das Gemenge von PbO und ZnS wurde nur bis 550° verfolgt, bei welcher Temperatur noch kein merklicher Stromdurchgang beobachtet wurde.

In der wässrigen Lösung muß sich aus CdS und PbO PbS und CdO bilden, weil das PbS schwerer löslich ist, als das CdS. Im festen Zustande entwickeln sich aber bei der Einwirkung von PbS auf CdO 4,2 Kalorien, und infolge dessen muß die Reaktion unter diesen Bedingungen

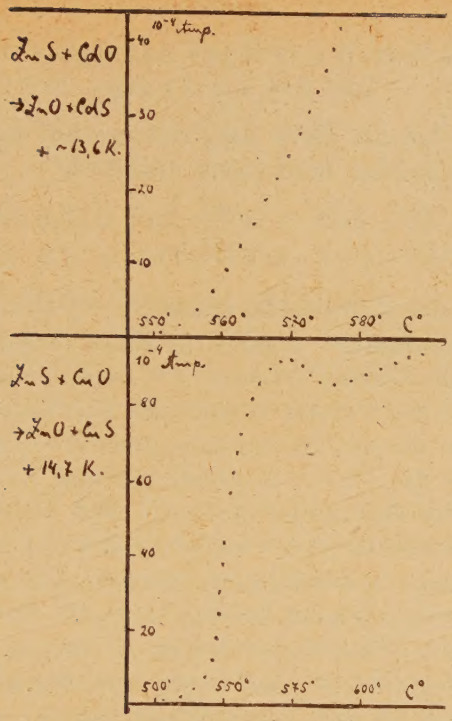

Fig. 2.

in umgekehrter Richtung verlaufen. Zum Nachweis, daß die Reaktion in wässriger Lösung in der Tat in umgekehrter Richtung verläuft, wurde eine unten geschlossene Hülse aus Filtrierpapier mit Cd S unter einen Rückflußkühler gebracht. Bei der Destillation nahm das kondensierte Wasser geringe Mengen von Cd S auf, die in das Wasser des Kolbens tropften, in dem ein wenig Pb O enthalten war. Nach fünftagelangem Kochen hatte sich eine nicht unerhebliche Menge von schwarzem Pb S gebildet. Da der Umsatz in wässriger Lösung in umgekehrter Richtung erfolgt, wie im pulverförmigen Gemenge, so ist damit die Notwendigkeit von Wasser für den Verlauf dieser Reaktion im pulverförmigen Gemenge ausgeschlossen.

Der Einfluß der Höhe des Erhitzens auf die Ausbeute.

Der Einfluß der Höhe des Erhitzens auf die Ausbeute wurde bei folgenden Reaktionen untersucht:

1) $CdO + ZnS \rightarrow CdS + ZnO + 13{,}6$ Kal.
2) $CdO + PbS \rightarrow CdS + PbO + 4{,}2$ „

Die betreffenden äquivalenten Gemenge der lockeren Pulver gemischter Korngröße wurden in einem engen Glasrohr von 5 mm Durchmesser in einen 900° heißen Ofen gebracht. In der Mitte des Pulvers befand sich das Thermoelement, das von einer dünnen Glaskapillare geschützt wurde. Hierdurch wurde das Pulver innerhalb weniger Sekunden auf die gewünschte Temperatur gebracht, und konnte zugleich der Temperaturunterschied zwischen den äußeren und inneren Schichten vernachlässigt werden. Die Erhitzungsdauer wurde vom Beginn des Erhitzens bis zum Erreichen der jeweiligen Höchsttemperatur gerechnet.

Es wurden folgende Ausbeuten erhalten, angegeben in Gew. % CdO, die sich umgesetzt hatten.

1) $CdO + ZnS \rightarrow CdS + ZnO + 13{,}6$ Kal.

Erh.-Dauer	Höchst-Temp.	% CdO
40 Sec.	330° C.	0
40 „	400 „	5,3
40 „	440 „	13,7
43 „	480 „	22,5
50 „	490 „	31,6
50 „	510 „	49,4
48 „	550 „	55,0
45 „	600 „	54,3
45 „	640 „	56,0

2) $PbS + CdO \rightarrow PbO + CdS + 4{,}2$ Kal.

Erh.-Dauer	Höchst-Temp.	% CdO
45 Sec.	385° C	3,9
40 „	425 „	3,9
40 „	500 „	10,1
45 „	575 „	14,8
50 „	583 „	21,6
45 „	640 „	26,6

Obgleich bei diesen Versuchen die Erhitzungsgeschwindigkeit beinahe 10 mal größer war, als bei den in Fig. 1 dargestellten Versuchen, so trat dennoch der Beginn einer stärkeren Umsetzung in beiden Fällen bei ungefähr 400° bezw. 440° ein.

Der Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit auf die Temperatur des Beginns der Reaktion.

Die Temperatur des Beginns des stärkeren Umsatzes, der sich auf der Erhitzungskurve kenntlich macht und die Geschwindigkeit des Umsatzes sind von der Erhitzungsgeschwindigkeit in der Regel wenig abhängig. So hatten sich z. B. in einem äquivalenten Pulvergemisch von ZnS und CdO beim Erhitzen in 45 Sec. bis 600° 54% CdO, beim Erhitzen in 15 Min. bis zur selben Temperatur ebenfalls 53% CdO umgesetzt.

Dagegen kommt es bei einzelnen Reaktionen vor, daß ein geringer Umsatz schon unterhalb der Temperatur des auf der ersten Erhitzungskurve erkennbaren Umsatzes eintritt, und daß dieser Umsatz mit wachsender Erhitzungsgeschwindigkeit erheblich zunimmt.

Schon J. A. Hedvall[1]) hat an der Farbenänderung beobachtet, daß mit steigender Erhitzungsgeschwindigkeit die Temperatur des Reaktionsbeginnes zwischen CoO und Al_2O_3, SnO_2 oder ZnO sank.

---

1) J. A. Hedvall, Z. anorg. und allgem. Chem. 96 (1916) 71.

Eine ganz analoge Beobachtung wurde bei der Reaktion von ZnS mit PbO gemacht. Brachte man z. B. ein äquivalentes Pulvergemenge von PbO und ZnS in einen schon auf 400° vorgewärmten Ofen, so war dieses Pulver nach Erreichen dieser Temperatur bedeutend dunkler geworden, als wenn man dasselbe Pulvergemisch ganz langsam bis auf 400° erhitzte.

Ein schnell erhitztes äquivalentes Pulvergemisch von PbO und ZnS zeigte bei 290° schon dieselbe Schwärzung wie ein langsamer erhitztes erst bei 390°. Bei äußerst langsamem und regelmäßigem Erhitzen gelang es mitunter bis 400° noch jede merkliche Farbenänderung zu verhindern.

Bei langsamem Erhitzen innerhalb 135 Minuten bis 555° waren 3% vom PbO in Reaktion getreten. Bei schnellem Erhitzen innerhalb 2 Minuten bis zur selben Temperatur hatten sich dagegen 42,5% PbO umgesetzt.

Daß der Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit auf die Ausbeute nicht etwa durch stellenweise Überhitzung bloß vorgetäuscht wurde, oder beim langsamen Erhitzen die Verminderung der Umsetzung durch eine oberflächliche Oxydation des Sulfides zu Sulfat durch den Sauerstoff der Luft bedingt wurde, konnte auf folgende Weise gezeigt werden.

Ein lockeres Pulvergemisch äquivalenter Mengen von PbO und ZnS wurde zuerst äußerst langsam innerhalb von einer Stunde bis 390° erhitzt und zwei Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Es war eine kaum erkennbare Graufärbung eingetreten. Nach Abkühlung bis auf Zimmertemperatur wurde dasselbe Pulvergemisch in den 390° heißen Ofen gebracht und so schnell bis 390° erhitzt. Die Verfärbung war hierbei weiter vorgeschritten. Von dieser Temperatur wurde das Pulver wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann wieder erhitzt. Nach fünfmaliger Wiederholung dieser Erhitzung und Abkühlung war das Pulver bedeutend dunkler geworden, als es zu-

vor nach dem ersten langsamen Erhitzen bis 390° gewesen war, und zwar obgleich der Sauerstoff der Luft nach wie vor das Sulfid oxydieren konnte.

Der folgende Versuch zeigt ebenfalls, daß die Ausbeute durch Wiederholung des Erhitzens vergrößert wird. Hierbei wurde der Ofen konstant auf 370° gehalten, also auf einer Temperatur, wo die Reaktion $PbO + ZnS$ $PbS + ZnO$ bei geringer Erhitzungsgeschwindigkeit noch sehr langsam verläuft. Das Pulvergemisch wurde in den heißen Ofen gebracht, nach Erreichung der Ofentemperatur abgekühlt, wieder erhitzt und so fort. Umgesetzt hatten sich: nach einmaligem Erhitzen bis 370° 3,9 % PbO, nach fünfmaligem Erhitzen bis 370° dagegen 14,6 % PbO.

Der Einfluß der Erhitzungsdauer auf die Ausbeute.

Der Einfluß der Erhitzungsdauer auf die Ausbeute wurde bei der Reaktion

$$PbO + ZnS \rightarrow PbS + ZnO$$

näher untersucht. Der Ofen wurde bei einer Temperatur konstant gehalten, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit schon recht erheblich ist, also über 400°. Die Erhitzungsdauer wurde vom Beginn des Erhitzens gerechnet. Die Ausbeute ist in Gew. % PbO, die sich umgesetzt hatten, angegeben.

1) bei lockerem Pulver, Temp. 420°.

Erh.-Dauer	umgesetzte Menge gef.	PbO ber.
21 Min.	12,1 %	12,3 %
40 „	18,6 „	19,9 „
60 „	25,9 „	26,7 „
90 „	32,4 „	32,6 „
120 „	38,8 „	37,1 „

2) bei gepreßten Pillen, Temp. 500°.

Erh.-Dauer	umgesetzte Menge gef.	PbO ber.
22 Min.	30,8 %	28,5 %
40 „	35,3 „	40,3 „
135 „	67,9 „	64,7 „

Die Ausbeute ist bei den Pillen entsprechend der höheren Temperatur größer. Gibt man die umgesetzte Menge PbO l in Abhängigkeit vom log der Zeit an, so erhält man für das lockere Pulver wie auch für die Pillen angenähert je eine Gerade (Fig. 3), für welche die Gleichungen

$$l = 33{,}3 \log t - 32{,}5 \text{ für } 420^0$$

und

$$l = 45{,}5 \log t - 32{,}5 \text{ für } 500^0$$

gelten, wo t die Erhitzungsdauer in Minuten bedeutet.

Die mit Hilfe dieser Gleichungen berechneten Ausbeuten sind in obigen beiden Tabellen angegeben.

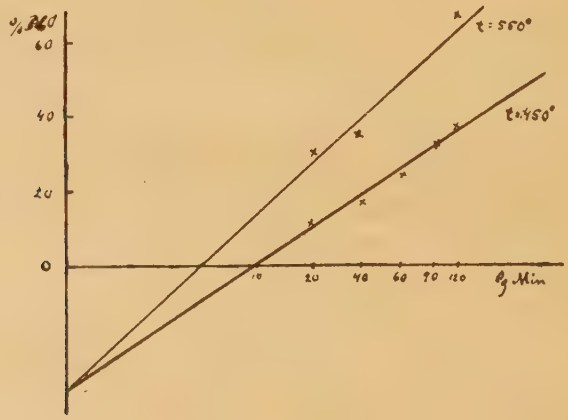

Fig. 3.

Der Einfluß des Zusammenpressens auf die Ausbeute.

Vier Proben von je 4 g eines äquivalenten Pulvergemisches gemischter Korngröße von Pb O und Zn S wurden in einem Glasrohr erhitzt, wobei bei der ersten Probe das Pulver locker war und ein Volumen von 5 ccm einnahm, während die Volumina der drei anderen Proben durch Zusammenpressen variiert wurden. Alle vier Pulvermischungen wurden mit gleicher Erhitzungsgeschwindigkeit bis 450° erhitzt. Es hatten sich umgesetzt:

Volumen	Ausbeute
5,0 ccm	26,9 % Pb O
3,8 „	26,1 „ „
2,9 „	23,1 „ „
2,5 „	21,1 „ „

In analoger Weise wurde mit einem Pulvergemisch von Cd O und Zn S verfahren. Erhitzt wurde bei diesen Versuchen bis 550°. Es hatten sich umgesetzt:

Volumen	Ausbeute
5 ccm	55,4 % Cd O
3,8 „	55,3 „ „
3,1 „	56,1 „ „

Da das Glasrohr, in dem obige Versuche angeführt wurden, nur verhältnismäßig schwache Drucke zuließ, wurden außerdem noch bei folgenden drei Reaktionen die Ausbeuten von unter denselben Bedingungen erhitzten lockeren Pulvern und sehr stark gepreßten Pillen verglichen. (Der Druck betrug ungefähr 100 kg/cm².

Hierzu wurde die Pille im Porzellanrohr in lockeres Pulver desselben äquivalenten Gemisches eingebettet und auf diese Weise die Pille gleichzeitig mit dem lockeren Pulver und daher auch unter den gleichen Bedingungen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Pille aus dem

lockeren Pulver herausgenommen und bei beiden die Ausbeute einzeln bestimmt.

Im Pulvergemisch von PbO und ZnS hatten sich nach 15 Min. langem Erhitzen im 575° heißen Ofen umgesetzt:

beim lockeren Pulver	25,5% PbO
bei der Pille	18,0 „ „

Im Pulvergemisch von CdO und ZnS hatten sich nach 5 Min. langem Erhitzen im 700° heißen Ofen umgesetzt:

beim lockeren Pulver	74,0% CdO
bei der Pille	71,9 „ „

Im Pulvergemisch von PbS und CdO hatten sich nach 15 Min. langem Erhitzen im 600° heißen Ofen umgesetzt:

beim lockeren Pulver	20,2% CdO
bei der Pille	21,3 „ „

Während also beim Pulvergemisch von PbO und ZnS die Ausbeute durch das Zusammenpressen merklich vermindert wird, ist bei den Pulvergemischen von CdO mit ZnS oder PbS kein deutlicher Einfluß des Zusammenpressens auf die Ausbeute zu erkennen.

Erwartet wurde eine erhebliche Vergrößerung der Ausbeute beim Zusammenpressen der äquivalenten Pulvergemenge, weil hierbei die Berührungsfläche der Körner verschiedener Zusammensetzung jedenfalls vergrößert wird. Zugleich wird jedoch infolge des Zusammenpressens auch die Berührung gleichartiger Körner inniger, und da die merkliche Reaktion bei der Temperatur des Beginns der schnelleren Rekristallisation einer der Ausgangskomponenten einsetzt, so kann durch das Zusammenwachsen einzelner Körner gleicher Zusammensetzung deren Oberfläche verkleinert werden. Je nachdem welche von beiden Erscheinungen durch das Zusammenpressen jeweils stärker

beeinflußt wird, kann bei verschiedenen Reaktionen beim Zusammenpressen Verbesserung, keine Veränderung oder auch Verminderung der Ausbeute eintreten.

Die Temperaturen des Reaktionsbeginnes bei einer weiteren Anzahl von pulverförmigen Reaktionen.

Außer bei den bisher behandelten vier Reaktionen zwischen Oxyden und Sulfiden wurden noch bei folgenden Reaktionen die Temperaturen des merklichen Beginns einer Umsetzung bestimmt:

$ZnS + Mg \rightarrow Zn + MgS + 37{,}4$ Kal.	bei 440°
$CuO + Fe \rightarrow Cu + FeO + 26$ Kal.	„ 610
$PbO + Fe \rightarrow Pb + FeO + 15{,}2$ Kal.	„ 460
$PbSO_4 + Fe \rightarrow Pb + FeSO_4 + < 11$ Kal.	„ 540
$2AgJ + Zn \rightarrow 2Ag + ZnJ_2 + 19$ Kal.	„ 180
$2NaCl + PbSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + PbCl_2 + 2$ Kal.	„ 355
$BaCO_3 + CaSO_4 \rightarrow BaSO_4 + CaCO_3 + 30{,}7$ Kal.	„ 810

In Fig. 4 sind die zugehörigen Erhitzungskurven angegeben.

Die Reaktionen von Fe auf $PbSO_4$, Fe auf CuO, Zn auf AgJ und $BaCO_3$ auf $CaSO_4$ gehören zu den stürmisch verlaufenden Reaktionen. Gleich nach Beginn der Reaktion setzt eine starke Wärmeentwicklung ein, die bei der Einwirkung von Zn auf AgJ und Fe auf CuO zum Erglühen der Pulvermischung führt. Die Reaktionen von Fe auf PbO und Mg auf ZnS verlaufen viel langsamer. Bei der Einwirkung von Mg auf ZnS wird der Reaktionsbeginn auf der Erhitzungskurve erst bei etwa 440° erkennbar. Vermutlich beginnt das ZnS auch in diesem Fall, entsprechend den drei früher behandelten Reaktionen zwischen ZnS und PbO, CdO oder CuO, schon bei 400° zu reagieren. Infolge der Reaktionswärme schmilzt jedoch zuerst das freiwerdende Zn, und tritt die Beschleunigung

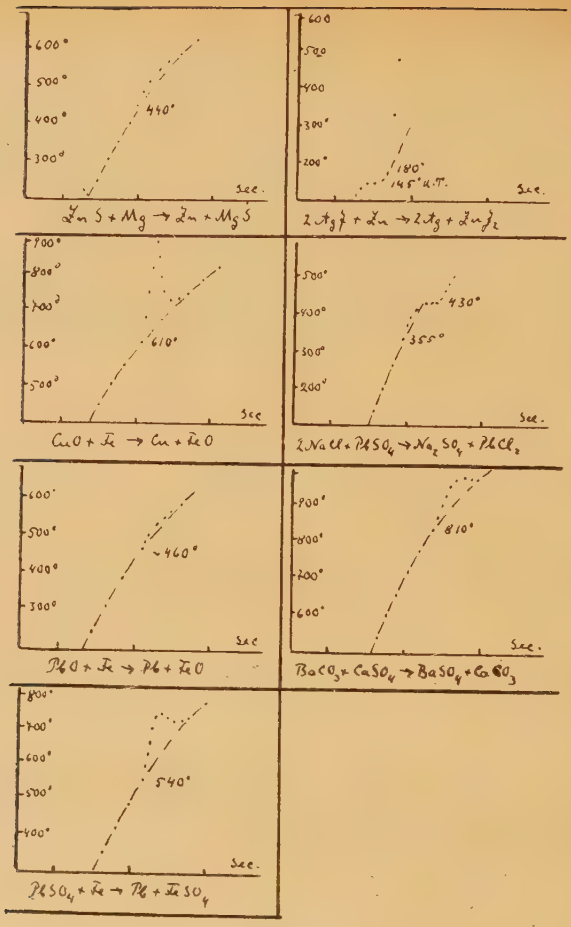

Fig. 4.

der Erhitzungskurve daher erst bei 440° in Erscheinung. Bei der Einwirkung von NaCl auf $PbSO_4$ tritt die Reaktion bei 355° ein und bei 430° beginnt die Bildung einer eutektischen Schmelze.

Bei folgenden vier Reaktionen fiel die erste Erhitzungskurve mit der zweiten zusammen. In diesen Fällen

wurde der Beginn einer Einwirkung am Auftreten einer Schwärzung erkannt, indem sich niedere Oxyde bildeten.

$WO_3 + Fe$	Schwärzung	bei	300—340°
$CeO_2 + Fe$	„	„	500—550
$TiO_2 + Fe$	„	„	550—600
$ZrO_2 + Fe$	„	„	650—700

II. Zusammenhang zwischen der Temperatur des Reaktionsbeginnes und der Temperatur des Zusammenbackens der Komponenten.

Vergleicht man untereinander die Temperaturen des Reaktionsbeginnes zwischen Pulvern, so sieht man, daß unter den bisher bekannten Reaktionen verschiedene Gruppen mit je einer gemeinsamen Ausgangskomponente bei nahezu denselben Temperaturen beginnen. Diese gemeinsame Komponente muß also innerhalb der betreffenden Gruppe von Reaktionen auf die Temperatur des Reaktionsbeginnes einen Einfluß ausüben. Schon J. A. Hedvall[1]) hat beobachtet, daß die Reaktionen von CaO, SrO oder BaO mit Salzen eines anderen Metalles stets in einem für das betreffende Erdalkalioxyd typischen Temperaturgebiet beginnen. SrO und BaO enthalten jedoch stets 1—2 % Wasser, und reagieren diese Oxyde in diesen Fällen beim Schmelzpunkt der zugehörigen Hydrate.

Wenn zwei fraglos wasserfreie Komponenten aufeinander einwirken, so wird die Reaktion, falls keine eutektischen Schmelzen auftreten, erst bei einer Temperatur beginnen können, bei welcher der Platzwechsel der Moleküle mindestens im Gitter einer der beiden Komponenten merklich wird.

Diese Temperatur des Platzwechsels muß jedoch mit

---

1) J. A. Hedvall und J. Heuberger: Z. anorg. u. allgem. Chem. 122 (1923) 181 und 128 (1923) 1.

der Temperatur des Zusammenbackens eines Pulvers der betreffenden Komponente zusammenfallen. Aus diesem Grunde wurden bei einer Reihe von Oxyden und Salzen nach der von G. Tammann angegebenen Methode[1]) durch das Stehnbleiben eines Rührers die Temperaturen des Zusammenbackens bestimmt.

Bestimmung der Temperatur des Zusammenbackens.

Der Rührer wurde mit gleichmäßiger Geschwindigkeit bei langsam steigender Temperatur im Pulver des zu untersuchenden Stoffes bewegt und die Temperatur des Stehnbleibens des Rührers bestimmt. Gerührt wurde durchschnittlich mit einer Kraft von 100 g im Abstand von 2 cm von der Achse des Rührers. Die Rührgeschwindigkeit betrug in der Regel 50 Umdrehungen in der Minute. Die Höhe des Pulvers betrug 7 cm und der Durchmesser des Rohres 1,5 cm. Erhitzt wurde in der Regel mit einer Geschwindigkeit von 10° in der Minute. Die angewandte Rührkraft genügte gerade, den Reibungswiderstand des Pulvers zu überwinden. Bei ZnS und PbS wurde während des Rührens ein N_2-Strom übergeleitet.

Häufig wurde 10—15° unterhalb der Temperatur des Stehnbleibens des Rührers schon eine merkliche Verlangsamung der Rührgeschwindigkeit beobachtet.

Durch eine kleine Vergrößerung der Rührgeschwindigkeit wurde die Temperatur des Stehnbleibens des Rührers um 10—20° erhöht.

In der Tabelle I sind die Ergebnisse der Versuche über die Temperaturen des Zusammenbackens einer Anzahl von kristallinen Pulvern angegeben.

Bei den mit einem * versehenen Stoffen sind die Tempe-

---

1) G. Tammann und O. A. Mansuri, Z. anorg. u. allgem. Chem. 126 (1923) 119.

raturen des Zusammenbackens der oben erwähnten Arbeit von G. Tammann und O. A. Mansuri entnommen worden.

Beim $PbSO_4$ beobachteten G. Tammann und O. A. Mansuri ein Zusammenbacken bei 313 ± 3^0 und bei KBr desgleichen bei 270 ± 6^0, was mit den hier gefundenen Werten übereinstimmt.

Bei folgenden Pulvern war die Hemmung des Rührers beim Zusammenbacken stark und unvermittelt:

CuO, PbO, $\alpha PbSO_4$, αK_2SO_4, βNa_2SO_4, αK_2CrO_4, αAg_2SO_4, αZnS, PbS, CaF_2, βAgJ und MoO_3.

Bei folgenden Pulvern war die Hemmung des Rührers dagegen nur schwach:

WO_3, NaF, KBr und $\alpha CaSO_4$.

Die Abhängigkeit der absoluten Temperatur des Zusammenbackens von der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes.

Trägt man die absolute Temperatur des Stehnbleibens des Rührers in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes auf, so liegen die Temperaturen des Zusammenbackens bei denjenigen Stoffen, welche oberhalb dieser Temperatur keinen Umwandlungspunkt haben, in der Nähe einer Geraden. Die Temperatur des Zusammenbackens beträgt bei diesen Stoffen im Mittel 0,57 der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes. Multipliziert man mit diesem Faktor die absolute Temperatur des Schmelzpunktes, so erhält man die in der Tabelle angegebenen berechneten Temperaturen des Zusammenbackens.

Bei MoO_3 ist die Übereinstimmung zwischen der gefundenen und berechneten Temperatur des Zusammenbackens wenig befriedigend, desgleichen bei PbO, bei welchem jedoch ein Gemisch der α- und β-Modifikationen vorlag. Bei WO_3 liegt die gefundene Temperatur im Vergleich zur berechneten viel zu tief.

Diese Regel gilt jedoch nur für Stoffe, welche oberhalb der Temperatur des Zusammenbackens keinen Umwandlungspunkt haben. Ist letzteres der Fall, so liegt diese Temperatur bedeutend tiefer als jener Geraden entspricht, wie aus Tabelle I B zu ersehen ist. In Fig. 5 sind die gefundenen Temperaturen des Zusammenbackens für die in der Tabelle I (A und B) enthaltenen Stoffe in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur eingetragen, wobei die absoluten Temperaturen benutzt wurden.

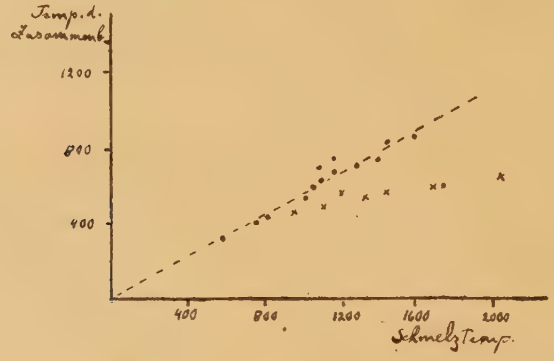

Fig. 5.

Das Zusammenbacken beim Umwandlungspunkt.

Es kommt aber auch recht häufig vor, daß ein Umwandlungspunkt und die Temperatur des Stehnbleibens des Rührers zusammenfallen, was bei den Stoffen der Tabelle I C zutrifft.

Bei der Temperatur des Umwandlungspunktes tritt aber meist nur ein vorübergehendes Zusammenbacken auf. Bei der Umwandlungstemperatur ist wegen des erhöhten Platzwechsels der Moleküle eine vorübergehende Fähigkeit zum Zusammenbacken vorhanden. Sowie aber die neue stabile Modifikation entstanden ist, hört das weitere Zu-

sammenbacken auf, und der Rührer bewegt sich wieder fast mit der ursprünglichen Geschwindigkeit fort. Erst wenn nach Überschreitung des Umwandlungspunktes die Temperatur des Zusammenbackens der neuen Modifikation erreicht ist, tritt dauerndes Stehnbleiben des Rührers ein (bei Na_2SO_4 Umw.-Temp. 235°, Temp. des Zusammenbackens von βNa_2SO_4 425°). Nur wenn der Umwandlungspunkt im Temperaturgebiet des Zusammenbackens der oberhalb des Umwandlungspunktes stabilen Modifikation liegt, bleibt der Rührer schon beim Umwandlungspunkt dauernd stehen. Letzteres ist z. B. bei K_2CO_3 der Fall.

Es kommt aber auch vor, daß der Umwandlungspunkt oberhalb der Temperatur des Zusammenbackens der bei tieferen Temperaturen stabilen Modifikation liegt. Steigert man dann die Rührkraft, so daß die Kraft des Zusammenbackens durch den Rührer gerade überwunden wird, so setzt er sich wieder in Bewegung, um nochmals bei der Umwandlungstemperatur stehnzubleiben (αAg_2SO_4 Temp. des Zusammenbackens 205°, Umwandl.-Punkt 411°. Ist das Zusammenbacken unterhalb des Umwandlungspunktes jedoch schon sehr stark, und nimmt es mit steigender Temperatur noch erheblich zu, so läßt sich auf diese Weise der Umwandlungspunkt nicht bestimmen. Letzteres war z. B. bei K_2SO_4 und K_2CrO_4 der Fall.

Die Temperaturen der Umwandlungspunkte, die nach dieser Methode erhalten wurden, stimmen mit den aus den Abkühlungskurven gefundenen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Zusammenfallen der Reaktionstemperatur mit der Temperatur des Zusammenbackens.

Für eine Reihe von Reaktionen gibt Tabelle II die Temperaturen des Beginnes der Reaktion[1]) und die des

1) J. A. Hedvall und J. Heuberger: Z. anorg. u. allgem. Chem. 122 (1922) 181 und 128 (1923) 1; Fr. Westerholt, Dissertation, Göttingen 1924 und B. Garre, Dissertation, Göttingen 1925.

Zusammenbackens einer der beiden Ausgangskomponenten an. Alle diese Reaktionen beginnen bei Temperaturen, wo keinerlei Schmelzen vorliegen. Man sieht, daß die Temperaturen des merklichen Reaktionsbeginnes mit den Temperaturen des Zusammenbackens einer der beiden Ausgangskomponenten nahezu zusammenfallen.

In Tabelle III ist eine Reihe von Reaktionen angegeben, die sämtlich beim Umwandlungspunkt der beiden Silbersalze [1]) bezw. von $BaCO_3$ einsetzen.

Nur bei der Einwirkung von BaO auf Ag_2SO_4 beginnt die Reaktion schon unterhalb des Umwandlungspunktes von Ag_2SO_4, weil bei 342° das Hydrat des BaO schon schmilzt.

In den Tabellen II und III sind die Ausgangskomponenten unterstrichen, bei deren Temperaturen des Zusammenbackens oder des Umwandlungspunktes die Reaktionen beginnen.

Die Temperatur des Reaktionsbeginnes wird durch eine Ausgangskomponente bestimmt.

Wie schon erwähnt wurde, beginnen alle oben erwähnten Reaktionen zwischen zwei Pulvern stets bei einer Temperatur, bei der eine der Ausgangskomponenten entweder zusammenzubacken beginnt oder aber einen Umwandlungspunkt hat.

Bei den Reaktionen doppelter Umsetzung wird die Temperatur des Reaktionsbeginnes durch die Temperatur des Zusammenbackens derjenigen Komponente bestimmt, bei welcher das Metallion infolge der Reaktion in eine Verbindung größerer Bildungswärme aus den Elementen übergeht, und zwar unabhängig davon, bei welcher Temperatur die andere Ausgangskomponente zusammenbackt.

---

1) J. A. Hedvall nnd J. Heuberger: Z. anorg. u. allgem. Chem. 135 (1924) 49; B. Garre, Dissertation, Göttingen 1925.

Vergleicht man bei den Reaktionen doppelter Umsetzung die in Kg-Kalorien den Komponenten beigeschriebenen Bildungswärmen, so erkennt man, daß diese Regel zutrifft. Wenn bei einer doppelten Umsetzung eine der Ausgangskomponenten einen Umwandlungspunkt besitzt, so kann die Temperatur des Umwandlungspunktes durch die Temperatur des Reaktionsbeginnes scheinbar nicht überschritten werden.

Bei der Einwirkung eines Metalles auf ein Oxyd oder Salz eines anderen Metalles beginnt die Reaktion bei der Temperatur des Zusammenbackens des betreffenden Oxydes oder Salzes.

$PbSO_4$ reagiert bei 540° heftig mit Fe, obgleich $PbSO_4$, schon bei 317° zusammenbackt. Die Reaktionstemperatur liegt jedoch sehr nahe der berechneten Temperatur des Zusammenbackens von $PbSO_4$ (549°), sodaß sich also $PbSO_4$ bei dieser Reaktion so verhält, als ob es keinen Umwandlungspunkt bei 850° hätte.

Liegt eine Additionsreaktion vor, bei der ein Metalloxyd mit einem Säureanhydrid zu einem Salz zusammentritt, so beginnt die Reaktion in den behandelten Beispielen ebenfalls bei der Temperatur des Zusammenbackens einer der beiden Ausgangskomponenten. Auf Grund der bisher zur Verfügung stehenden geringen Anzahl von Beispielen derartiger Reaktionen läßt sich jedoch noch nicht feststellen, welche von beiden Komponenten, das Oxyd oder das Säureanhydrid, jeweils die Temperatur des Reaktionsbeginnes zu bestimmen hat.

Wenn sich aber bei einer Reaktion Gase entwickeln, wie bei der Einwirkung von MoO_3 und WO_3 auf CeO_2 oder die Karbonate der alkalischen Erden, so kann der Reaktionsbeginn sowohl bei der Temperatur des Zusammenbackens einer der beiden Ausgangskomponenten liegen, wie auch bei einer anderen Temperatur einsetzen. Bei den Reaktionen von CeO_2 trifft letzteres zu, da im

Gebiet dieser Reaktionstemperaturen weder CeO_2, bei welchem bis 600° kein Zusammenbacken beobachtet werden konnte, noch MoO_3, WO_3 oder SiO_2 zusammenbacken. Bei dieser Gruppe von Gitterreaktionen ist der innere Verlauf wohl besonders kompliziert.

Tabelle I.

A. Stoffe ohne Umwandlungspunkt oberhalb der Temperatur des Zusammenbackens.

Kristallart	F. P.	Temperatur des Zusammenbackens		Zahl der Best.
		ber.	gef.	
CaF_2	1330° C.	637° C.	613 ± 27° C.	2
CuO	1148	537	566 ± 7	4
PbS	1112	512	470 ± 10	3
NaF	988	443	439 ± 15	2
βNa_2SO_4	884	386	425 ± 15	2
$\alpha + \beta PbO$	877	383	466 ± 6	6
MoO_3	795	335	435 ± 10	2
$NaCl$*	800	339	347 ± 12	6
KCl*	768	320	318 ± 8	6
KBr	750	294	262 ± 10	2
βAgJ	552	197	191 ± 6	4
$PbCl_2$*	498	166	155 ± 6	2
$NaNO_3$	308	58	72 ± 6	6
WO_3	1473	722	308 ± 19	4

B. Stoffe mit einem Umwandlungspunkt oberhalb der Temperatur des Zusammenbackens.

Kristallart	F. P.	Temperatur des Zusammenbackens		Zahl der Best.	Umwandl.-Temperatur
		ber.	gef.		
αZnS	1800—1900° C.	937°C.	390 ± 15° C.	4	1020° C.
$\alpha CaSO_4$	1450	709	306 ± 9	3	1193
$\alpha PbSO_4$	1170	549	317 ± 19	3	850
$\alpha PbCrO_4$*	844	363	243 ± 5	2	707
αK_2SO_4	1066	490	288 ± 8	2	585
αK_2CrO_4	975	438	326 ± 6	3	666
αAg_2SO_4	651	253	205 ± 8	3	411

C. Zusammenbacken bei einem Umwandlungspunkt.

Kristallart	F. P.	Umwandl.-Temperatur	Temperatur des Zusammenbackens	Zahl der Best.
Cu_2S	1130° C.	91° C.	91,5 ± 0,5° C.	2
SiO_2 (Quarz)	~1600	570	566 ± 1	2
Na_2SO_4	884	235	241 ± 2	3
Ag_2SO_4	651	411	414 ± 7	3
AgJ	552	145	144 ± 0,9	3
$AgNO_3$	208	159,5	160 ± 0	2
K_2CO_3	890	410	378 ± 2	3
NH_4Cl*		174	170—178	

Tabelle II.

Reaktion	Reaktionstemperatur C°	Temp. des Zusammenbackens
$\underline{PbO} + ZnSO_4 \rightarrow PbSO_4 + ZnO$	500	466 ± 6
60,5 229,6 216,3 84,4		
$\underline{PbO} + CuSO_4 \rightarrow PbSO_4 + CuO$	490	
60,5 111,5 216,3 39,7		
$\underline{PbO} + Fe \rightarrow Pb + FeO$	460	
$\underline{PbO} + WO_3 \rightarrow PbWO_4$	480	
$\underline{PbO} + MoO_3 \rightarrow PbMoO_4$	460	
$\underline{CuO} + Fe \rightarrow Cu + FeO$	610	566 ± 7
$\underline{CuO} + WO_3 \rightarrow CuWO_4$	600	
$\underline{CuO} + MoO_3 \rightarrow CuMoO_4$	610	
$\underline{WO_3} + Fe$ Schwärzung	300—340	308 ± 19
$\underline{WO_3} + MgO \rightarrow MgWO_4$	300	
$\underline{WO_3} + BaCO_3 \rightarrow BaWO_4 + CO_2$	300	
dagegen:		
$WO_3 + CaCO_3 \rightarrow CaWO_4 + CO_2$	510	
$\underline{MoO_3} + MgO \rightarrow MgMoO_4$	425	435 ± 10
$\underline{MoO_3} + BeO \rightarrow BeMoO_4$	400	
$\underline{MoO_3} + CaO \rightarrow CaMoO_4$	425	
dagegen		
$MoO_3 + BaCO_3 \rightarrow BaMoO_4 + CO_2$	660	
$MoO_3 + SrCO_3 \rightarrow SrMoO_4 + CO_2$	700	
$\underline{ZnS} + PbO \rightarrow ZnO + PbS$	400	390 ± 15
41,6 50,5 84,4 20,3		
$\underline{ZnS} + CdO \rightarrow ZnO + CdS$	400	
41,6 63 84,4 34		
$\underline{ZnS} + CuO \rightarrow ZnO + CuS$	400	
41,6 39,7 84,4 11,6		
$\underline{ZnS} + Mg \rightarrow Zn + MgS$	440	

Reaktion	Reaktionstemperatur C°	Temp. des Zusammenbackens
$\underline{PbS} + CdO \rightarrow PbO + CdS$ 20,3 63 50,5 34	440	470 ± 10
$\underline{2\,NaCl} + PbSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + PbCl_2$ 196 216,3 328,6 85,7	355	347 ± 12
$PbSO_4 + Fe \rightarrow Pb + FeSO_4$	540	
$\underline{2\,AgJ} + Zn \rightarrow 2\,Ag + ZnJ_2$	180	191 ± 6
$CeO_2 + MoO_3 \rightarrow CeMoO_4 + O$	200	
$CeO_2 + WO_3 \rightarrow CeWO_4 + O$	240	
$CeO_2 + SiO_2 \rightarrow CeSiO_3 + O$	290	

Tabelle III.

Reaktion	Reaktionstemperatur C°	Umwandl.-Temperatur C°
$\underline{2\,AgNO_3} + PbO \rightarrow Pb(NO_3)_2 + Ag_2O$ 57,4 50,5 108,1 6	160	159,5
$\underline{2\,AgNO_3} + CaO \rightarrow Ca(NO_3)_3 + Ag_2O$ 57,4 151 223 6	160	
$\underline{2\,AgNO_3} + BaO \rightarrow Ba(NO_3)_2 + Ag_2O$ 57,4 126 227,8 6	170	
$\underline{2\,AgNO_3} + SrO \rightarrow Sr(NO_3)_2 + Ag_2O$ 57,4 140 230 6	172	
$\underline{Ag_2SO_4} + PbO \rightarrow PbSO_4 + Ag_2O$ 167,3 50,5 216,3 6	440	410
$\underline{Ag_2SO_4} + CaO \rightarrow CaSO_4 + Ag_2O$ 167,3 151 308 6	422	
$\underline{Ag_2SO_4} + SrO \rightarrow SrSO_4 + Ag_2O$ 167,3 140 341,8 6	422	

Reaktion	Reaktions-temperatur C°	Umwandl.-Temperatur C°
dagegen:		
$Ag_2SO_4 + BaO \rightarrow BaSO_4 + Ag_2O$ 167,3 126 340,2 6	342	
$\underline{BaCO_3} + CaSO_4 \rightarrow BaSO_4 + CaCO_3$ 285,5 308,5 340,2 284,5	810	810

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Ernst Kordes, in St. Petersburg am 19. Januar 1900 als Sohn des Chemikers mag. pharm. Richard Kordes und seiner Frau Bertha, geb. Jacoby. Meine beiden Eltern waren Deutsch-Balten, mein Vater gebürtig aus Reval, meine Mutter aus Pernau. Nach einjährigem häuslichen Unterricht besuchte ich von 1906 an die deutsche Kirchenschule zu St. Petri in St. Petersburg, deren Gymnasialabteilung ich 1917 absolvierte. Im August desselben Jahres wurde ich als Student der Chemie an der damals russischen Universität Dorpat immatrikuliert. Im Februar 1918 wurde ich von den Bolschewicken als Geisel gegen die herannahenden deutschen Truppen in ein Gefängnis nach Sibirien verschleppt, von wo ich im April desselben Jahres auf Grund des Friedensvertrages von Brest-Litowsk nach Dorpat zurückkehrte. Im Oktober desselben Jahres begann ich mein Studium an der wiedereröffneten deutschen Universität Dorpat aufs Neue. Von Ende November 1918 bis Juli 1919 nahm ich als Freiwilliger des Baltenregimentes an den Kämpfen gegen die russischen Bolschewicken teil. Nach meiner Entlassung kam ich nach Deutschland, wo ich im Oktober 1919 in Jena mein Studium nochmals von Neuem begann. Nach einem Jahre siedelte ich nach Göttingen über, wo ich in der Zeit von 1920—1925 mein Studium zu Ende führte. Während der Sommerferien 1921 und der Osterferien 1922 nahm ich am Ferienkursus im Chemischen Laboratorium Fresenius in Wiesbaden teil. Im Frühjahr 1924 erhielt

ich die preußische Staatsangehörigkeit. Meine Dissertation führte ich unter der Leitung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann aus, und bin ich ihm zu ganz besonderem Dank verpflichtet. Ich habe unter anderen an den Vorlesungen und Praktika folgender Herren teilgenommen:

In Dorpat: Bogojawlensky, Popoff, Zwet, Hollmann, Landesen, Scupin.

In Jena: Knorr, Linck, M. Wien.

In Göttingen: Borsche, Coehn, Franck, Gudden, Jander, Kötz, Mügge, Pohl, Peter, Remy, Rippel, Stille, Tammann, Vogel, Windaus, Zsigmondy.

In Wiesbaden (Ferienkursus): W. Fresenius.